

⑤① Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

B 01 D 39/14

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

Beaufordeneigentum

DE 29 10 289 A 1

①①

Offenlegungsschrift 29 10 289

②①

Aktenzeichen:

P 29 10 289.4

②②

Anmeldetag:

15. 3. 79

④③

Offenlegungstag:

25. 9. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Blattförmiges Filtermedium

⑦①

Anmelder:

AMF Inc., White Plains, N.Y. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;
Weickmann, F.A., Dipl.-Ing.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Liska, H., Dr.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder:

Hou, Kenneth C., Glastonbury; Ostreicher, Eugene A., Farmington;
Conn. (V.St.A.)

DE 29 10 289 A 1

8000 MÜNCHEN 86, DEN

POSTFACH 860820

MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 98 39 21/22

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Blattförmiges Filtermedium, dadurch gekennzeichnet, daß es ein feines, teilchenförmiges Material und eine selbstbindende Matrix aus Cellulosefasern enthält, wobei die Oberflächen mindestens des teilchenförmigen Materials und/oder der Fasern mit einem kationischen Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharz modifiziert worden sind, und wobei die Matrix geschlagene Cellulosefasern enthält, um eine kanadische Standardfreiheit von weniger als 600 ml zu ergeben.
2. Filtermedium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß genügend kationisches Harz vorhanden ist, um mindestens den Fasern und/oder dem teilchenförmigen Material ein positives Zeta-Potential zu verleihen.
3. Filtermedium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz in einer Menge von etwa 1 bis etwa 3 Gew.% vorhanden ist.
4. Filtermedium nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das feine, teilchenförmige Material mindestens 50 Gew.% Diatomenerde umfaßt.
5. Filtermedium nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das feine, teilchenförmige Material ein Gemisch aus Diatomenerde und Perlit umfaßt.
6. Filtermedium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das feine, teilchenförmige Material eine durchschnittliche Teilchendimension von weniger als etwa 10 μ m hat.

030039/0222

7. Verfahren zur Herstellung eines blattförmigen Filtermediums für die Entfernung von elektronegativen Submikron-Verunreinigungen aus verunreinigten Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Filterblatt aus einem feinen, teilchenförmigen Material und einem Cellulosepulpesystem als selbstbindende Matrix bildet, wobei die Oberflächen von mindestens dem teilchenförmigen Material und/oder der Pulpe mit einem kationischen Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharz modifiziert sind, und wobei das Pulpesystem geschlagene Pulpe enthält, daß dem System eine kanadische Standardfreiheit von 100 bis 600 ml verliehen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Blatt keimfrei macht oder sterilisiert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Blatt im Autoklaven behandelt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Blatt mit heißem Wasser spült.

11. Filterblatt zur Entfernung von Submikron-Verunreinigungen aus Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Blatt umfaßt, welches aus einer kationisch dispergierbaren, wässrigen Aufschlämmung von Cellulosepulpe und feinem, teilchenförmigen Material im Vakuum gefilzt worden ist, wobei das Filterblatt aus einer Aufschlämmung gebildet worden ist, die geschlagene Pulpe enthält, daß eine kanadische Standardfreiheit von 100 bis 600 ml erhalten wird, und wobei die Oberflächen des teilchenförmigen Materials und der Cellulosepulpe durch Behandlung mit einem kationischen Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharz modifiziert worden sind, um ein positives Zeta-Potential zu zeigen.

12. Verfahren zur Entfernung von Submikron-Verunreinigungen aus biologischen Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man die verunreinigte Flüssigkeit durch ein keimfrei gemachtes oder sterilisiertes Filterblatt aus einem teilchenförmigen Material und einer selbstbindenden Matrix, bestehend aus einem Cellulosepul-

pesystem, leitet, wobei mindestens das teilchenförmige Material und/oder die Pulpe mit einem kationischen Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharz oberflächenmodifiziert worden ist und wobei das Cellulosepulpesystem geschlagene Pulpe enthält, daß eine Matrix mit einer kanadischen Standardfreiheit von weniger als 600 ml erhalten wird.

PATENTANWÄLTE

DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL. PHYS. DR. K. FINCKE
DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER
DR. ING. H. LISKA

H/WE/LI

- 4 -

AMF

I.S. # 14668 & 15108

8000 MÜNCHEN 86, DEN 11. APR. 1979

POSTFACH 860820

MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 983921/22

AMF INCORPORATED, 777 Westchester Avenue, White Plains, N.Y. 10604
(V. St. A.)

Blattförmiges Filtermedium

030039/0222

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft die Filtration und insbesondere die Entfernung von Submikron-Verunreinigungen aus wässrigen Systemen unter Verwendung von blattförmigen Filtermedien, die hohe Anteile von teilchenförmigen Filterhilfsmitteln enthalten.

Die Filtration von Verunreinigungen mit kleiner Teilchengröße aus Flüssigkeiten erfolgt unter Verwendung von verschiedenen porösen Filtermedien, durch die die verunreinigte Flüssigkeit geleitet wird. Um als Filter zu wirken, muß das Medium den Durchtritt der Flüssigkeit, üblicherweise von Wasser, gestatten, während die teilchenförmigen Verunreinigungen zurückgehalten werden. Die Zurückhaltung der Verunreinigungen wird durch einander beiden folgenden, ausgeprägt verschiedenen Filtrationsmechanismen bewirkt, nämlich (1) der mechanischen Anziehung und (2) der Einfangung der Teilchen durch elektrokinetische Wirkungen. Bei der mechanischen Anziehung wird das Teilchen durch physikalisches Einfangen entfernt, wenn es versucht, durch ein Loch hindurchzugehen, das kleiner ist als es selbst. Im Fall des elektrokinetischen Einfangens kollidiert das Teilchen mit einer Oberfläche in dem porösen Filtermedium und es wird durch kurzreichweitige Anziehungskräfte an der Oberfläche zurückgehalten.

Mit der Ausnahme von mikroporösen Polymermembranen bestehen die bekannten porösen Filtermedium, die für die Filtration von feinteiligen Verunreinigungen geeignet sind, aus Faser-Faser- oder Faser-Teilchengemischen, die durch eine Vakuumverfilzung aus einer wässrigen Aufschlämmung dynamisch gebildet worden sind, worauf das fertige Blatt getrocknet worden ist. Bei solchen faserartigen Filtermedien, bei denen die Zurückhaltung von teilchenförmigen Verunreinigungen von der mechanischen Anziehung abhängt, ist es erforderlich, daß die Porengröße des Filtermediums kleiner ist als die Teilchengröße der Verunreinigungen, die aus der Flüssigkeit entfernt werden sollen. Zur Entfernung von feinen Submikron-Verunreinigungsteilchen durch eine mechanische Anziehung muß das Fil-

termedium daher entsprechend feine Poren haben. Da die Porengröße von solchen Blättern hauptsächlich von der Größe und der Morphologie der Materialien, die zur Bildung des Blattes verwendet werden, bestimmt wird, ist es notwendig, daß eines oder mehrere der Komponentenmaterialien eine sehr kleine Größe haben, beispielsweise Fasern mit kleinem Durchmesser sind (vgl. hierzu z.B. US-PsEn 3 158 532, 3 238 056, 3 246 767, 3 353 682 und 3 573 158).

Wenn die Größe der durch Filtration zu entfernden Verunreinigungen abnimmt und insbesondere in den Submikronbereich gelangt, dann nehmen die Schwierigkeiten und die Kosten zu, um geeignet dimensionierte Faserstrukturen für die optimale Filtration durch mechanische Anziehung zu erhalten. Es besteht daher ein erhebliches Interesse an der Verwendung von feinen, teilchenförmigen Stoffen, beispielsweise von Diatomenerde.

Bei solchen Materialien ist es jedoch notwendig, eine Matrix vorzusehen, um für gewerbliche und technische Zwecke eine kohärente, handhabbare Struktur zu haben. Daher ist mindestens eines der Komponentenmaterialien des Blattes eine lange, selbstbindende Strukturfaser, um dem Blatt eine genügende Strukturintegrität sowohl im nassen Zustand, wie gebildet, als auch im endgetrockneten Zustand zu verleihen, um die Handhabung während der Behandlung und die Eignung für den vorgesehenen Anwendungszweck zu gestatten. Nicht-raffinierte Cellulosefasern, wie z.B. aus Holzpulpe, Baumwolle, Celluloseacetat oder Rayon, werden üblicherweise verwendet. Diese Fasern sind typischerweise relativ groß, wobei handelsübliche Durchmesser im Bereich von 6 bis 60 μm liegen. Holzpulpe, die sehr oft wegen ihrer niedrigen Kosten verwendet wird, hat Faserdurchmesser, die von 15 bis 25 μm gehen, und Faserlängen von etwa 0,85 bis etwa 6,5 mm.

Blattförmige Filtermedien bzw. Blätter aus einem Filtermedium werden üblicherweise durch Vakuumverfilzen des Komponentenmaterials aus einer wässrigen Aufschlämmung gebildet. Das Vakuumverfilzen wird auf einer löcherigen Oberfläche, normalerweise einem Drahtmaschengewebe, das in der Praxis von 50 mesh bis 200 mesh variieren

6-
4.
kann, wobei die Maschenöffnungen von 280 μm bis 70 μm gehen können, durchgeführt. Feinere Maschen sind wegen Verstopfungsproblemen und/oder Strukturmängeln ungeeignet.

Die Größe der Öffnungen der löcherigen Vakuumverfilzungs Oberfläche und die Porengröße der Cellulosefasermatrix des gebildeten Blattes sind im Vergleich zu einigen oder allen Dimensionen der feinen Fasern oder teilchenförmigen Komponenten, die zur Herstellung der gewünschten Submikron-Filtermedienblätter erforderlich sind, ziemlich groß. Die Retention von solchen feinen Komponenten während der Vakuumbildung der Filtermedienblätter ist schwierig und legt der Auswahl von solchen Materialien, den speziellen Details des Bildungsprozesses der Filtermedienblätter und, was am wichtigsten ist, dem erreichbaren Ausmaß des Filtrationsverhaltens schwere Beschränkungen auf. Feine Fasern, deren Länge im Vergleich zu ihrem Durchmesser groß sein kann, bringen weniger Probleme mit sich und sie werden vernünftig gut zurückgehalten. Andererseits neigen feine, teilchenförmige Materialien während der Blattbildung dazu, eine sehr schlechte Zurückhaltung zu zeigen.

Die Flockulierung mit polymeren Retentionsmitteln oder die Koagulation ist als Maßnahme zur Verbesserung der Retention von feinen, teilchenförmigen Materialien angewendet worden, um die Zusammenballung von Teilchen zu bewirken, wodurch eine wirksame, große Abmessung erhalten wird. Ein Filterblatt, das aus einer gut ausgeflockten Aufschlammung hergestellt worden ist, hat jedoch eine breite Teilchengrößenverteilung, wobei in den Flocken kleine Poren vorkommen und zwischen den Flocken große Poren vorkommen. Das Vorliegen dieser größeren Poren begrenzt die Fähigkeit der Filterblätter, feine Verunreinigungen zu entfernen. Die Verwendung einer Flockulierung, um eine hohe Retention in dem Filtermedium zu erhalten, ist daher etwas unproduktiv.

Es ist naturgemäß möglich, hydrodynamische Scherkräfte anzuwenden, die Flocken aufzubrechen und weiterhin Ladungsmodifizierungen vorzunehmen, bis das System eine stabile, disperse Form angenommen hat. Hierdurch wird ein relativ gleichförmiges Blatt mit einer engen Porengrößenverteilung erhalten. Die Retention der teilchenförmigen

migen Materialien in einem solchen System ist aber sehr niedrig, was zu einer begleitenden Verminderung der Filtrationsleistung führt.

Zusätzlich zur Kontrolle der Dispersionseigenschaften (und daher der Porosität des Blattes) und dem Erhalt einer Naßfestigkeit werden Ladungsmodifizierungsmittel eingesetzt, um das Zeta-Potential der Blattbestandteile zu kontrollieren und das Verhalten bei dem elektrokinetischen Einfangen von leicht geladenen Verunreinigungen auf einen Maximalwert zu bringen. In der Praxis werden kationische Ladungsmodifizierungsmittel verwendet, da die meisten natürlich vorkommenden Verunreinigungsoberflächen bei einem Flüssigkeits-pH von praktischem Interesse anionisch sind. Ein bevorzugtes Ladungsmodifizierungsmittel ist ein Melaminformaldehydkolloid, das für Filterblätter in den US-PSen 4 007 113 und 4 007 114 beschrieben wird.

Im allgemeinen werden Filtermedien, in denen ladungsmodifizierte Elemente verwendet werden, ohne eine weitere Behandlung nach der Bildung der Medien eingesetzt. Wenn jedoch eine Behandlung von biologischen Flüssigkeiten vorgesehen ist, dann werden die Filtermedien üblicherweise Keimfreimachungs- oder Sterilisierungsmaßnahmen unter scharfen Bedingungen, z.B. relativ hohen Temperaturen und Drücken, unterworfen. Diese Bedingungen können eine gewisse Verminderung des Verhaltens von verschiedenen ladungsmodifizierten Medien bewirken oder den Gehalt an extrahierbaren Stoffen über zulässige Grenzen hinaus erhöhen. Obgleich diese Erscheinung noch nicht vollständig aufgeklärt worden ist, kann angenommen werden, daß sie auf einen Verlust oder einen Abbau des Harzes selbst oder der Ladungsfunktionalität des Systems durch physikalische oder chemische Einwirkungen zurückzuführen ist. In jedem Fall erscheint sie für die Auswahl des Harzes spezifisch zu sein. Insbesondere ist das mit Melamin-Formaldehyd-Kolloid modifizierte System nicht dazu im Stande, Autoklaven- oder Heißwasser-Spülbedingungen zufriedenstellend zu widerstehen, wodurch signifikante Ladungsmengen verlorengehen und somit die wirksame Lebensdauer begrenzt wird. Dieses Ladungsmodifizierungsmittel, das niedriges Molekulargewicht hat, ist auch Hinsichtlich des Ausmaßes der

erhältlichen Ladungsmodifizierung begrenzt. Ersatzstoffe, um diesen Begrenzungen zu begegnen, sind von besonderem Interesse.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ladungsmodifizierte, blattförmige Filtermedien mit erhöhter Filtrationsleistung insbesondere zur hochwirksamen Entfernung von Submikron-Verunreinigungen aus wässrigen Systemen zur Verfügung zu stellen.

Durch die Erfindung soll weiterhin ein blattförmiges Filtermedium zur Verfügung gestellt werden, das einen hohen Gehalt an feinen, teilchenförmigen Materialien hat.

Durch die Erfindung soll weiterhin ein Filtermedium, das keimfrei gemacht oder sterilisiert werden kann, zur Verfügung gestellt werden, das gegenüber einem Abbau bei einer solchen Behandlung beständig ist und das ein ausreichendes Ladungspotential beibehält, um ein erhöhtes elektrokinetisches Einfangen von leicht geladenen Verunreinigungen zu bewirken.

Erfindungsgemäß werden ladungsmodifizierte, blattförmige Filtermedien hergestellt, indem bei der Blattbildung ein Fasersystem für die selbstbindende Medienmatrix verwendet wird, das geschlagene Cellulosefasern, gewöhnlich eine mäßig bis hoch geschlagene Pulpe, daß ein Fasersystem mit einer kanadischen Standardfreiheit (Canadian Standard Freeness) von 100 bis 600 ml, vorzugsweise 200 bis 300 ml oder weniger, erhalten wird, enthält. Die Zurverfügungstellung von kürzeren oder stärker fibrillierten Fasern gestattet die Retention von feinen, teilchenförmigen Materialien bei bevorzugten Ausführungsformen von 50% aufwärts bis zu 70% oder mehr, bezogen auf das Gewicht des Blattes.

Das Ladungsmodifizierungsmittel, das selektiv für die Herstellung der Filtermedien, die keimfrei gemacht oder sterilisiert werden sollen, ist ein kationisches Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharz, das einem Abbau bei einer solchen Behandlung widersteht, und ein genügendes positives Ladungspotential beibehält, daß ein gesteig-

-9/10.

gertes elektrokinetisches Einfangen von kleinen, negativ geladenen Verunreinigungen bewirkt wird. Somit können sterilisierbare Filtermedien gebildet werden, die nicht-toxisch sind, weniger als 1,5% extrahierbare Stoffe enthalten und die beim Gebrauch wirksam sind, trotzdem sie Autoklavenbedingungen von z.B. 130°C, unter einem Druck von 6,8 kg 1 Std. lang oder einem Heißwasserspülstrom von 82°C 1 Std. lang bei einer Fließgeschwindigkeit von 225 ccm/min ausgesetzt worden sind. Überraschenderweise zeigen derartige Filtermedien auch ein erheblich verbessertes Verhalten bei der Filtration von Flüssigkeiten mit einem Zwischen-pH-Wert (5-8) bis hohem pH-Wert im Vergleich zu mit einem kationischen Melaminformaldehydkolloid ladungsmodifizierten System.

Das blattförmige Filtermedium, das vorzugsweise durch Vakuumverfilzen einer kationisch dispersen, wässrigen Aufschlämmung aus geschlagenen bzw. gemahlenen Cellulosefasern und feinen, teilchenförmigen Materialien gebildet worden ist, zeigt eine gleichförmige, hohe Porosität und eine feine Porengrößenstruktur mit ausgezeichneten Filtrations- und Fließeigenschaften.

Es wird darauf hingewiesen, daß die hohen Retentionen von teilchenförmigen Stoffen, die erfindungsgemäß erhalten werden können, als erheblich anzusehen sind, wenn die Gesamtmenge von Cellulosefasern in Betracht gezogen wird, die als Matrix wirkt. Somit kann bei bevorzugten Ausführungsformen die Cellulosepulpe nur so wenig wie 10 bis 20% des gesamten Blattgewichts ausmachen.

Relativ hohe Retentionen von teilchenförmigen Stoffen (bis zu etwa 45 Gew.%) sind zwar schon in der Filtrationstechnik erhalten worden, doch nur auf Kosten eines unannehmbar hohen Druckabfalls, der auf die angewendete dichte Konstruktion zurückzuführen war. Demgegenüber können die erfindungsgemäßen blattförmigen Filtermedien in einer solchen Weise konstruiert werden, daß sie selbst bei einer Belastung von 70% nur niedrige Differentialdruckabfälle zeigen, z.B. weniger als 0,28 kg/cm² (4,0 psid).

Kombinationen von Fasern mit verschiedenen Abmessungen für Filter sind bereits bekannt und werden z.B. in den US-PSen 2 144 781, 2 372 437, 2 708 982 und 3 034 981 beschrieben. Die Retention von Ionenaustauscherharzen wird im Zusammenhang mit der Pulpefreiheit in der US-PS 2 955 067 beschrieben.

Die Erfindung wird in den Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Diagramm des normalisierten Strömungspotentials gegenüber der Zeit, in dem Gleichgewicht-Ausspülkurven für ein bekanntes Filterblatt und ein erfindungsgemäßes Filterblatt miteinander verglichen werden;

Fig. 2 und 3 Diagramme des normalisierten Strömungspotentials und der Trübung des Abstroms in Abhängigkeit von der Zeit, in dem Provokationstests von monodisperser Latexverunreinigung bei einem bekannten Filterblatt und einem erfindungsgemäßen Filterblatt miteinander verglichen werden;

Fig. 4 ein Diagramm des normalisierten Strömungspotentials gegen die Zeit, in dem Gleichgewicht-Ausspülkurven eines bekannten Filterblatts mit einem erfindungsgemäßen Filterblatt in unbehandelter Form, in im Autoklaven behandelter Form und in mit heißem Wasser gespülter Form verglichen werden.

Die erfindungsgemäßen blattförmigen Filtermedien werden aus kationisch modifizierten Filterelementen hergestellt, die gewöhnlich in Form von kationisch dispersen, wässrigen Aufschlämmungen vorliegen, die Cellulosefasern und optimalisierte Gehalte von feinen, teilchenförmigen Materialien, wie Diatomenerde oder Perlit, enthalten. Die Filterelemente können in der Aufschlämmung und in dem dynamisch durch Vakuumverfilzen und Trocknen hergestellten Blatt kationisch modifiziert sein oder die Filterelemente können vorbehandelt und zu Filterblättern verformt werden. Ein spezielles Merkmal der Erfindung ist die Zurverfügungstellung von Filtermedienblättern, bei denen der Gehalt an zurückgehaltenem, teilchenförmigen Material im Vergleich zu einem herkömmlich hergestellten Blatt erhöht ist.

Der Raffinierungszustand einer Holzpulpefaser wird mittels eines "Freiheitstests" bestimmt, bei dem die Fließgeschwindigkeit durch ein Formungskissen der Fasern auf einem Standardsieb bestimmt wird. Am häufigsten wird der "Kanadische Standard-Freiheitstester" (Canadian Standard Freeness Tester) angewendet. Bei dieser Methode wird die Volumenmenge von Wasser (ausgedrückt in ml) gemessen, die aus einem Aufnahmegefäß, das einen Öffnungsauslaß am Boden hat, überfließt. Die Messungen der kanadischen Standardfreiheit werden hierin verwendet. Grobe ungeschlagene Holzpulpefasern ergeben hohe Ablaufgeschwindigkeiten in das Aufnahmegefäß von dem Sieb, was zu großen Überfließvolumina führt und daher eine hohe Freiheit ergibt. Typische Holzpulpen zeigen Werte für die kanadische Standardfreiheit von +400 ml bis +800 ml. Bei der Papier- oder Filtermedienherstellung können solche Pulpen mechanischen Raffinierungsprozessen, beispielsweise einem Schlagen bzw. Mahlen, unterworfen werden, wodurch die Cellulosefasern zerschnitten und/oder fibrilliert werden. Solche geschlagenen Fasern haben niedrigere Ablaufgeschwindigkeiten und daher niedrigere Freiheitswerte.

Erfindungsgemäß wird eine solche geschlagene Pulpe in der selbstbindenden Matrix der Filtermedien verwendet. Die kanadische Standardfreiheit des Pulpesystems variiert entsprechend der Auswahl der Pulpe und sie kann die verschiedenen Zustände der Aufteilung oder Raffinierung anzeigen, beispielsweise wenn unterschiedliche Pulpen oder unterschiedlich geschlagene Pulpen für die Blattbildung verwendet werden. Die geschlagene Pulpe wird jedoch so eingesetzt, daß ein zusammengesetzter oder durchschnittlicher Wert von üblicherweise 100 bis 600 ml erhalten wird, wobei niedrigere Werte, z.B. 200-300 ml oder weniger, für eine höhere Feststoffretention bevorzugt werden.

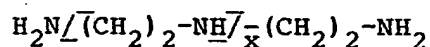
Die Holzpulpe kann nur so wenig wie 10 Gew.% umfassen, wobei bis zu 20 bis 30 Gew.% der Gesamtmenge bevorzugt werden, um ein Filtermedienblatt zu erhalten, das Struktureigenschaften hat, die für technische Filtrationszwecke geeignet sind.

Das Verhalten wird verbessert, indem man die Menge des feinen, teilchenförmigen Materials in dem blattförmigen Filtermedium maximiert. Während nur so wenig wie 10% feines, teilchenförmiges Material eine erkennbare Verbesserung des Filtrationsverhaltens jedes Medientyps ergeben, wird ein optimales Verhalten erhalten, wenn man die maximale Menge von feinem, teilchenförmigen Material verwendet. Für die technische Filtration legen die Struktureigenschaften eine praktikable Maximalmenge von etwa 70 Gew.% nahe. Bei weniger anspruchsvollen Anwendungszwecken sind etwas höhere Gehalte möglich. Im allgemeinen werden Gehalte von 50-70 Gew.% verwendet.

Es gibt verschiedene Typen von feinen, anionischen, teilchenförmigen Materialien, die für den vorgesehenen Zweck geeignet sind, z.B. Diatomenerde, Perlit, Talk, Silicagel, polymere teilchenförmige Materialien, beispielsweise hergestellt durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, wie Polystyrol, Polyacrylate, Polyvinylacetat, Polyäthylen (oder andere solche Materialien, wie in Emulsions and Emulsion Technology, Lissant, Kenneth J., Marcel Dekker, 1974 beschrieben), Aktivkohle, Molekularsiebe, Ton etc. Funktionell sollten die feinen, teilchenförmigen Materialien eine spezifische Oberfläche von mehr als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und/oder Teilchendurchmesser von weniger als $10 \text{ }\mu\text{m}$ haben. Im breiten Sinn kann jedes beliebige, feine, teilchenförmige Material geeignet sein (wie z.B. J.M. Filter Cel, Standard Super Cel, Celite 512, Hydro Super Cel, Speed Plus and Speed-flow; Dicalite 215 und Dicalite 416 und Dicalite 436). Die Bewertung kann durch bekannte Techniken erfolgen. Vom Standpunkt der Größe, der Morphologie, den Kosten, der Verträglichkeit mit der Flüssigkeit und dem allgemeinen Verhalten werden feinere Grade von Diatomenerde und Perlitfilterhilfsmittel mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von weniger als $5 \text{ }\mu\text{m}$ bevorzugt. In vielen Fällen ergeben Gemische aus mehreren Typen von feinen, teilchenförmigen Materialien, wie Diatomenerde und Perlit, im Gewichtsverhältnis von etwa 80/20 bis 20/80 ein besseres Filtrationsverhalten oder einen besseren Kosten/Verhaltensvergleich, als wie durch Anwendung eines einzigen Typs erzielbar ist. In ähnlicher Weise können Gemische in allen Verhältnismengen von relativ groben und feinen, teilchenförmigen

migen Materialien, z.B. 50/50 Gew.Teile von teilchenförmigen Materialien mit einem Durchmesser von 10 und 5 µm, verwendet werden.

Geeignete kationische Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharze werden beispielsweise in den US-PSen 2 926 116, 2 926 154, 3 224 986, 3 332 901 und 3 382 096 beschrieben. Sie können dadurch hergestellt werden, daß man eine Dicarbonsäure mit einem Polyamin-dimeren umsetzt, um ein wasserlösliches Polymeres herzustellen, das mit Epichlorhydrin weiter umgesetzt wird. Die Dimereinheiten können die allgemeine Formel



haben, worin x für eine ganze Zahl von 1 bis 7 steht. Die Dicarbonsäure kann aromatisch oder aliphatisch sein. Beispiele hierfür sind Adipinsäure, Azelainsäure, Diglykolsäure, Oxalsäure und Malonsäure. Die kationische Ladung wird durch die Aminfunktion in tertiärer oder quaternisierter Konfiguration induziert. Andere geeignete, ladungsmodifizierende Harze, bei denen eine heterocyclische Dicarbonsäure als Ausgangssubstanz verwendet worden ist, werden z.B. in der US-PS 3 761 350 beschrieben. Die kationischen Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharze sind im Handel beispielsweise als Polycup 1884, 2002 oder S2064 (Hercules); Cascamide Resin PR-420 (Borden) oder Nopcobond 35 (Nopco) erhältlich.

Bei der Papierherstellung, wo manchmal kationische Ladungsmodifizierungsmittel verwendet werden, ist es das Ziel, die Ladung auf ungefähr den isoelektrischen Punkt zu vermindern, um die Wirksamkeit bei der Verfilzung der Fasern zu maximalisieren. Bei der Filtration ist eine maximale Aufladung gewünscht, um die Entfernung von geladenen Teilchen durch elektrokinetische Mechanismen zu erhöhen. Im vorliegenden Fall wird die Oberflächenladung von mindestens einem der negativ geladenen Filterelemente, d.h. der Cellulose, oder des teilchenförmigen Materials vermindert, wodurch die Oberfläche weniger elektronegatig gemacht wird. Gegebenenfalls (und vorzugsweise) wird die Ladung umgekehrt, indem genügend kationisches Ladungsmodifizie-

030039/0222

ORIGINAL INSPECTED

rungsmittel abgeschieden wird, um die Oberfläche elektropositiv zu machen, wodurch mindestens bestimmte elektropositive Bereiche oder Stellen in dem Filterblatt erhalten werden. Um eine Ladungsumkehr zu bewirken, geht man naturgemäß durch den isoelektrischen Punkt hindurch. Sodann wird eine positive Ladung bis zu dem maximalen praktischen Wert ausgebildet.

Die Menge des erfindungsgemäß verwendeten Ladungsmodifizierungsmittels ist somit vorzugsweise diejenige, die ausreichend ist, daß mindestens ein kationisch disperses System erhalten wird, d.h. ein System, bei dem keine sichtbare Ausflockung bei Umgebungsbedingungen in Abwesenheit von angelegten hydrodynamischen Scherkräften erfolgt. Das System enthält daher im wesentlichen diskrete Faser/Teilchenmaterialienelemente, die ein positives Ladungs- oder Zeta-Potential haben und die relativ gleichförmig oder homogen in dem wässrigen Medium und durch dieses hindurch verteilt sind. Der spezifische Wert variiert naturgemäß je nach dem System und dem ausgewählten Modifizierungsmittel. Im Einzelfall kann die Menge jedoch durch einige orientierende Vorversuche bestimmt werden. So kommt z.B. der Wendepunkt einer Kurve der Retention der teilchenförmigen Stoffe in Abhängigkeit von der Menge des Ladungsmodifizierungsmittels an den minimalen Wert für ein besseres Verhalten hin. Ein Gehalt von 2% ist daher für ein Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharz geeignet. Obgleich weiteres Modifizierungsmittel vorteilhafterweise verwendet werden kann, wenn es gewünscht wird, stellt dieser Wert das feste Gleichgewicht auf Kosten Leistungsbasis dar. Vormodifizierte Filterelemente, z.B. teilchenförmiges Material, das mit dem Ladungsmodifizierungsmittel vorbeschichtet worden ist, kann naturgemäß in jeder beliebigen Weise in die Filterblätter in ähnlichen Ergebnissen eingearbeitet werden. Wenn eine kationisch disperse Aufschlammung nicht verwendet wird, dann wird eine Ladungsmodifizierung durch die Kontrolle der Gehalte des Modifizierungsmittels vermindert.

Die bewirkte Ladungsmodifizierung kann durch Messungen des Zeta-Oberflächenpotentials und durch eine verbesserte Filtrationslei-

stung für negativ geladene Teilchen in flüssigen Systemen demonstriert werden.

Die Aufschlämmung aus der Pulpe und dem teilchenförmigen Material wird in jeder beliebigen Weise gebildet. Die Reihenfolge der Zugabe dieser Komponenten zu Wasser, um die Anfangsaufschlämmung zu bilden, scheint relativ unwichtig zu sein. Die Konsistenz der Aufschlämmung ist diejenige, die für eine praktische Suspension der Komponenten am höchstmöglichen ist und beträgt etwa 4%. Das System wird hydrodynamischen Scherkräften, beispielsweise durch einen Schaufelmischer, ausgesetzt, worauf das Ladungsmodifizierungsmittel zu der Aufschlämmung zugesetzt wird.

Das Ausmaß der Scherwirkung ist nicht kritisch; d.h. jede sonst geeignete Schergeschwindigkeit oder Scherspannung im Hinblick auf die verfügbare Einrichtung, die bevorzugte Behandlungszeit etc., kann angewendet werden. Das Ausmaß der Scherwirkung wird jedoch einfach so ausgewählt und angewendet, daß die Flocken aufgebrochen werden und das System während der Behandlung in einem dispergierten Zustand gehalten wird. Naturgemäß ist nach Bildung einer kationisch dispersen Aufschlämmung das System selbst in Abwesenheit einer angelegten Scherwirkung von einer Flockenbildung frei.

Nach der Ladungsmodifizierung wird die Aufschlämmung mit weiterem Wasser zu der richtigen Konsistenz, die für die Vakuumverfilzungsblattbildung erforderlich ist, gewöhnlicherweise 0,5 bis 2,5%, je nach dem Typ der Einrichtung, die zur Bildung des Blattes verwendet wird, in bekannter Weise verdünnt. Die Aufschlämmung wird zu einem Blatt verformt und in üblicher Weise im Ofen getrocknet. Das Verhalten des Blattes steht mit den Trocknungsparametern in Beziehungen. Optimale Bedingungen können Energieerwägungen oder den Verlauf der thermischen Behandlung widerspiegeln, wobei ein unnötiges Aussetzen an erhöhte Temperaturen minimalisiert wird und zwar insbesondere, wenn man an den Zersetzungs- oder Versengungspunkt des Systems herankommt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden blattförmige Filtermedien aus Filterelementen, d.h. einem teilchenförmigen Material und einer selbstbindenden Matrix aus Cellulosepulpe, von denen mindestens ein Material ladungsmodifiziert worden ist, hergestellt und wobei die Pulpe geschlagene Pulpe enthält, daß eine kanadische Standardfreiheit von bis zu 600 ml, vorzugsweise weniger als 300 ml, z.B. 100-200 ml, aufweist. Das Ladungsmodifizierungsmittel besteht aus einem kationischen Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharz und es wird in einer Menge angewendet, daß die Elektronegativität der Oberfläche vermindert wird, vorzugsweise in einer Menge, daß eine Ladungsumkehr über den isoelektrischen Punkt hinaus erhalten wird, beispielsweise eine Zugabemenge von etwa 2 Gew.%. So behandelte blattförmige Filtermedien können im Autoklaven behandelt werden, mit heißem Wasser gespült werden oder auf sonstige Weise bei erhöhten Temperaturen behandelt werden, um die Struktur keimfrei zu machen oder zu sterilisieren. Zusätzlich dazu, daß sie eine spezielle Eignung für die Filtration von biologischen Flüssigkeiten haben, können diese Blätter auch für die Filtration ohne eine Ausspülverzögerung angewendet werden, da in der Struktur vorhandene Ionen während der Sterilisierung oder Keimfreimachung entfernt worden sind.

Die Vorteile des kationischen Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharzes können dramatisch anhand der Zeichnungen gesehen werden. Diese stellen die Ergebnisse der Tests gemäß den Beispielen 6 und 7 dar. Das erfindungsgemäß verwendete Harz behält eine hohe Ladung und eine Entfernungskapazität bei und es hat eine längere wirksame Lebensdauer als das kationische Melaminformaldehydkolloid der US-PS 4 007 113.

Die blattförmigen Filtermedien können standardisierten Tests unterworfen werden, wie beispielsweise den folgenden:

Test der Filtrationsleistung

Bei diesem Test wird eine verunreinigte Flüssigkeit mit einer spezifischen Trübung durch das Testfilter mit einem konstanten Vakuum

unter Standardbedingungen gezogen. Die Trübung des Abstroms wird (unter Verwendung eines Hach model 2100A-Turbidimeter) gemessen und als prozentuale Filtrationsleistung im Vergleich zu der Einlaßtrübung, berechnet als

$$\text{Leistung} = \frac{\text{Einlaßtrübung} - \text{Auslaßtrübung}}{\text{Einlaßtrübung}}$$

ausgedrückt. Die Testverunreinigung ist Hyplar (hergestellt von Grumbacher), nämlich ein polydisperser Acryllatex, hergestellt durch Emulsionspolymerisation, enthaltend kolloidale Polymerteilchen mit 0,05 bis 1,0 μm . Der Gehalt an Verunreinigung beträgt 25-200 NTU (Nephelometrische Trübungseinheiten) in destilliertem Wasser bei einem pH-Wert von 6,5 - 7,0. Das Filterblatt wird zu Scheiben mit einem Durchmesser von 57 mm zerschnitten und sodann in einen Vakuumfilterhalter, Millipore 47, gebracht. 100 ml der so hergestellten Verunreinigungsdispersion werden sodann durch die Scheibe unter Anwendung eines Vakuums von 58,4 cm Hg filtriert.

Membranschutztest

Bei diesem Test wird die verunreinigte Flüssigkeit unter Standardbedingungen durch das Testfiltermedium und eine Membran in Reihe mit konstanter Fließgeschwindigkeit gepumpt und der Differentialdruck wird mit der Zeit aufgezeichnet. Die Zeit oder das Gesamtvolumen der Flüssigkeit, die bei einer definierten Druckerhöhung hindurchfließt, ist ein Maß für die Lebensdauer des Vorfilters und sie steht in zufriedenstellender Weise mit dem Gebrauchsverhalten in Beziehung. Typischerweise wird eine 47 mm 0,22 μm -Membran mit einer Fließgeschwindigkeit von 225 ml/min verwendet. Die Testverunreinigung ist der gleiche polydisperse Acryllatex, wie oben beschrieben (Hyplar). Der Gehalt der Verunreinigung ist 5-50 NTU (Hach Turbidimeter Model 2100A). Der Test wird weitergeführt, bis der Differentialdruck über entweder die Membran oder das Testfilter über 0,35-0,70 kg/cm² hinausgeht. Membranschutzzeiten von weniger als wenigen Minuten zeigen keinen praktisch nutzbaren Effekt an.

Test des Ölflusses

Als Maß für die Porosität der Filtermedienblätter wird 100 SSU-Öl durch die Blattprobe gepumpt, bis ein Differentialdruckabfall von $0,35 \text{ kg/cm}^2$ erhalten wird. Zu diesem Punkt wird die Fließgeschwindigkeit (ml/min) aufgezeichnet.

Normalisiertes Strömungspotential

Die Messung des Strömungspotentials ist eine herkömmliche Methode zur Bestimmung des Zeta-Potentials, d.h. des elektrischen Potentials im Überschuß über die Oberfläche und die umgebende Flüssigkeit zu der hydrodynamischen Scherebene über das Massenspotential der Flüssigkeit. Bei diesem Test werden die Strömungspotentialwerte bestimmt und für differierende Druckabfälle in den getesteten Medien normalisiert, wobei die Ergebnisse als Einheiten $\text{mV}/0,3 \text{ m Wasser}$ angegeben werden. Das Filtermedium wird bewertet, indem das Filtermedium mit Wasser ausgespült wird, bis das gemessene Strömungspotential einen relativ stabilen, maximalen Wert annimmt. Zu diesem Punkt hat das Filtermedium aufgehört, eine signifikante Ionenart in das Wasser abzugeben, d.h. der Einlaßwiderstand ist gleich dem Auslaßwiderstand.

Die Testzelle für das Filtermedium basiert auf der Bauart von Oulman u.a. JAWWA 56:915 (1964). Sie besteht aus Lucite mit einer wirksamen Fläche von $20,3 \text{ cm}^2$ (Durchmesser $5,1 \text{ cm}$) und sie ist mit Rußschwarzelektroden versehen. Wasser- und Quecksilbermanometer werden verwendet, um den Druckabfall über das Testmedium zu messen. Die Werte des Strömungspotentials (die vereinbarungsmäßig entgegengesetzte Vorzeichen haben wie das Zeta-Potential und die Oberflächenladung) werden mit einem Hochimpedanz-Voltmeter gemessen. Der Einfluß und Ausflußwiderstand werden mit Leitfähigkeitsfließzellen (Zellkonstante = $0,02/\text{cm}$) unter Verwendung einer Widerstandsbrücke überwacht.

Nach dem Erhalt eines Gleichgewicht-Strömungspotentials (d.h. nach dem Herausspülen) können Verunreinigungsprovokationstests

in dem gleichen System durchgeführt werden, wobei eine wässrige Dispersion eines monodispersen Latex mit einziger Größe verwendet wird, wobei die 90°-Lichtstreuungsintensität (ausgewählt für eine hohe Empfindlichkeit für Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 1,0 μm) des Einstroms und des Ausstroms gemessen werden, wodurch eine quantitative Bestimmung der Filtrationsleistung des Filtermediums erhalten wird. Die Trübung des Abstroms wird unter Verwendung eines Moniteck-Trübungsmessers gemessen. Die Einlaßprüfung wird so ausgewählt, daß sie im Bereich von 15 bis 20 NTU liegt, wobei eine Dow Diagnostik-Emulsion mit 0,109 μm , bestehend aus einer polymerisierten Polystyrol-latexdispersion, angewendet wird und wobei die Fließgeschwindigkeit relativ konstant gehalten wird. Die obigen Tests werden genauer in einem Vortrag beim 71. Annual AIChE Meeting (1978): "Measuring the Electrokinetic Properties of Charged Filter Media" Knight u.a. beschrieben.

In den folgenden Beispielen sind alle Anteile auf das Gesamtgewicht von Pulpe und teilchenförmigem Material mit Ausschluß des Ladungsmodifizierungsmittels bezogen.

Beispiel 1

Es wurde eine Reihe von Filterblättern hergestellt, wobei Weyerhaeuser Coho Kraft-Pulpe verwendet wurde, die zu den angegebenen Werten geschlagen worden war. Weiterhin wurde Grefco Dicalite 416 Perlite mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3,9 μm verwendet.

Als Ladungsmodifizierungsmittel wurde bei diesen Versuchen ein kationisches Polyamin-Polyamidepichlorhydrinharz (Hercules Polycup 1884; etwa 100.000 Mol.Gew., Teilchengröße etwa 150 \AA) verwendet.

Die Gesamtzugabemenge (auf Trockenbasis) der Komponentenmaterialien war 80 g mit Ausnahme des Ladungsmodifizierungsmittels. Eine konstante Verhältnismenge der Pulpe (30 Gew.% oder 24 g) und des teilchenförmigen Materials (70 Gew.% oder 56 g) wurde aufrechter-

halten. Die Komponenten wurden zu Wasser in einem 1 l-Polyäthylen-gefäß unter starkem Rühren gegeben, wodurch eine wässrige Aufschlammung mit einer Konsistenz von 2% erhalten wurde. Sodann wurde das Ladungsmodifizierungsmittel zugegeben (das System wurde einer hydrodynamischen Scherwirkung mittels eines Hei-Dolph-Rührers (Poly-science Inc.) mit vier Propellerschaufeln, die bei der Einstellung 2 mit etwa 700 Upm rotierten, unterworfen). Die Aufschlammung wurde danach auf eine Konsistenz von 0,5% verdünnt und zu einem Blatt mit einer Dicke von etwa 0,41 bis 0,51 cm (je nach der Retention) vakuumverfilzt. Dies geschah in einer Handblattvorrichtung mit den Abmessungen 23 cm x 30 cm unter Anwendung eines 100 mesh-Siebs. Das Blatt wurde sodann entfernt, in einem statischen Ofen bei 177°C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Sodann wurde das Endgewicht aufgezeichnet. Der Vergleich des Endgewichts des Blattes mit dem gesamten zugegebenen Material gestattete die Bestimmung der gesamten in dem Blatt festgehaltenen Feststoffe. Die Filterblätter wurden Filtrations- (Membranschutz-) und Ölfließtests, wie oben beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

-24-
22

Tabelle I

Blatt Nr.	Pulpe- freiheit (CSF)	Gehalt d. Ladungs- modif. Mit- tels (Gew. %)	Ölfluß (ml/min)	Membranschutztest (25 NTU)		Feststoff- retention (%)
				Anfangs- ΔP (kg/cm ²)	Zeit (min)	Kissen ΔP (kg/cm ²) Membran ΔP (kg/cm ²)
1	660	2	105	0,08	95	0,04 0,35
2	660	2	-	0,05	104	0,13 0,35
3	660	2	135	0,06	14	0,08 0,35
4	520	2	53	0,1	137	0,09 0,35
5	520	2	-	0,1	136	0,1 0,35
6	520	0	67	0,07	~0	0,1 0,35
7	400	2	43	0,1	128	0,01 0,35
8	400	2	-	0,1	129	0,04 0,35
9	400	0	111	0,08	~1	- 0,35
10	320	2	40	0,1	133	0,07 0,35
11	320	2	-	0,1	131	0,1 0,35
12	320	0	98	0,02	5	0,1 0,35
13	200	2	26	0,1	143	0,35 0,33
14	200	2	-	0,1	137	0,1 0,35
15	200	0	58	0,07	4	0,007 0,35
16	110	2	22	0,2	111	0,7 0,04
17	110	2	-	0,2	92	0,7 0,02
18	110	0	nicht getestet			→ 92,3

030039/0222

Aus den obigen Testwerten wird ersichtlich, daß Proben, die nicht ladungsmodifiziert worden waren, im wesentlich keinen Membranschutz zeigten. Die Feststoffretention verbesserte sich bei einem verminderten durchschnittlichen CSF-Wert des angewendeten Pulpesystems. Ein Versagen der Systeme mit niedrigster Freiheit erfolgte durch Kissenverstopfung mit geringer Zunahme des Membrandruckabfalls.

Beispiel 2

Eine Reihe von Versuchen wurde gemäß Beispiel 1 durchgeführt, wobei als teilchenförmiges Material Grefco Perlite 426 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 4,2 μm und ein konstanter Gehalt (2%) von Ladungsmodifizierungsmittel (Hercules 1884) verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Blatt Nr.	Pulpe- freiheit (CSF)	Gehalt d. Ladungsmo- difiz. Mit- tels (Gew. %)	Ölfluß (ml/min)	Membranschutztest (25 NTU)			
				Anfangs- Δ P (kg/cm ²)	Zeit (min)	Kissen- Δ P (kg/cm ²)	Membran Δ P (kg/cm ²)
19	428	2	59	0,07	40	0,007	0,35
20	428	2	66	0,07	30	0,007	0,35
21	241	2	41	0,09	55	0,035	0,35
22	241	2	37	0,1	55	0,03	0,35
23	130	2	40	0,1	40	0,03	0,35
24	130	2	38	0,2	35	0,14	0,35
25	62	2	27	0,2	27	0,35	0,27
26	62	2	23	0,2	30	0,35	0,29
27	22	2	22	0,2	18	0,35	0,22
28	22	2	18	0,2	15	0,35	0,21

030039/0222

- 23 -
24

2910289

Beispiel 3

A. Teilchenförmiges Filterhilfsmittel wurde in einer wässrigen Aufschlammung mit einer Konsistenz von 2,5% mit den oben angegebenen Gehalten von Ladungsmodifizierungsmittel Hercules 1884 über eine Kontaktzeit von etwa 15 min. lang vorbeschichtet, isoliert, ablaufen gelassen und 30 min. bei 121°C getrocknet.

Das behandelte teilchenförmige Filtermaterial wurde in 100 ml Wasser aufgeschlämmt und durch eine poröse gefrittete Glashalterbasis in einen Vakuumfilterhalter, Millipore 47 mm, filtriert, bis ein Kuchen mit einer Dicke von 0,64 cm gebildet worden war. Sodann wurden Filtrationsleistungstests durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Probe Nr.	Typ des teil- chenförmigen Materials	Gehalt des La- dungsmodifizie- rungsmittels (Gew.%)	Leistungstest		
			Einlaßstrü- bung (NTU)	Auslaßstrü- bung (NTU)	Leistung (%)
29	DE 215 ¹	0	200	50	75,0
30	DE 215	1	200	4,4	97,8
31	DE 215	2	200	2,3	98,6
32	DE 215	4	-	-	-
33	PERLITE 416	0	200	100	50,00
34	PERLITE 416	1	200	0,3	99,50
35	PERLITE 416	2	200	1,2	98,90
36	PERLITE 416	4	200	0,85	98,85
37	PERLITE 4106 ²	0	50	45,0	10,00
38	PERLITE 4106	1	50	1,0	99,40
39	PERLITE 4106	2	50	2,2	97,60
40	PERLITE 4106	4	50	2,3	98,30

¹ DE 215 ist Grefco Dicalite calcinierte Diatomenerde mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2,7 µm

² Perlite 4106 ist Grefco Dicalite mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 10 µm

Die Verbesserung des Filtrationsverhaltens mit der Ladungsmodifizierung ist insbesondere bei größeren, teilchenförmigen Materialien dramatisch.

Beispiel 3

B. Eine wässrige Aufschlämmung des wie oben hergestellten, vorbeschichteten, teilchenförmigen Materials wurde alternativ zu einem Filterblatt verformt, das 30 Gew.% geschlagene Pulpe als Matrix enthielt. Es wurde getrocknet. Das verwendete Pulpesystem hatte einen Freiheitswert von 130 CSF. Es wurden Membranschutztests durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle IV zusammengestellt sind.

Tabelle IV

Blatt Nr.	Pulpefrei- heit(CSF)	Gehalt des Ladungsma- difiziergs.- mitt.(Gew.%)	Ölfluß (ml/min)	Membranschutzztest (25NTU)				Feststoff- retention (%)
				Anfangskis- sen ΔP (kg/ cm ²)	Zeit (min)	Kissen- Δ P (kg/cm ²)	Membran- Δ P (kg/cm ²)	
41	416 PERLITE	0	21	1,4	1	0	0,7	89,3
42	416 PERLITE	2	63	0,2	31,5	0,6	0,07	94,0
43	4106 PERLITE	0	262	0,04	0	0	0,7	-
44	4106 PERLITE	2	260	0,04	8,3	0	0,35	-

Beispiel 3

C. Ein vorgebildetes Blatt, enthaltend ein 130 CSF-Pulpesystem (30 Gew.%) und Perlite 416 als teilchenförmiges Material, wurde mit Hercules 1884-Harz (2% Feststoffe) behandelt, getrocknet und gehärtet. Bei den Filtrationstests war die Membranschutzzeit 6,5 min. Ein Versagen erfolgte durch ein Bettverstopfen bei 0,35 kg/cm².

Beispiel 4

A. Wie in Beispiel 3 A wurde mechanisch entfaserte Cellulose (Solka Floc) mit kationischem Harz (Hercules 1884) vorbeschichtet, getrocknet und gehärtet. Es wurde zu einem Filterkuchen verformt und auf die Filtrationsleistung untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

Probe Nr.	Typ des teil- chenförmigen Materials	Gehalt des La- dungsmodifizie- rungsmittels (Gew.%)	Leistungstest		
			Einlaßtrü- bung (NTU)	Auslaßtrü- bung (NTU)	Leistung (%)
45	Solka-Floc BW-20	0	25	18	28,0
46	Solka-Floc BW-20	1	25	2,6	89,6
47	Solka-Floc BW-20	4	25	2,4	90,4
48	Solka-Floc BW-200	0	25	19	24,0
49	Solka-Floc BW-200	1	25	0,43	98,3
50	Solka-Floc BW-200	4	25	0,97	96,1

030039/0222

- 30 -
- 29 -

2910289

Beispiel 4

B. Ein Filterblatt wurde aus einer Aufschlämmung mit 30% unbehandelter Cellulosepulpe und 70% vorbehandelter, entfaserter Cellulose gemäß Beispiel 4 A gebildet und wie in Beispiel III B getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI

Probe Nr.	Typ des teil- chenförmigen Materials	Gehalt des Ladungs- stoffes Mitt. (Gew.%)	Membranschutz (5 NTU)			
			Anfangs- druck (kg/cm ²)	Zeit (min)	Kissen- druck (kg/cm ²)	Membran- druck (kg/cm ²)
51	Solka-Floc BW-20	0	0,035	1,75	0	0,7
52	Solka-Floc BW-20	4	0,1	6,50	0	0,35
53	Solka-Floc BW-200	0	0,035	2,75	0	0,7
54	Solka-Floc BW-200	4	0,035	8,50	0	0,35

030039/0222

Beispiel 5

Wie in Beispiel 1 wurden Filtermedien hergestellt, wobei 70% teilchenförmiges Material und 30% Pulpe verwendet wurden. Als teilchenförmiges Material wurde Diatomenerde (Grefco Dicalite 215) verwendet. Das System wurde mit 2% kationischem Harz (Hercules Polycup 1884) oberflächenmodifiziert. Das Pulpesystem wurde variiert, um das Vorhandensein einer stärker geschlagenen Pulpe wiederzuspiegeln. Dementsprechend erhöhte sich die Feststoffretention von 49,3 Gew.% auf 80,0 Gew.%.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurde das Verhalten eines bekannten, mit einem kationischen Melaminformaldehydkolloid (Parez 607) ladungsmodifizierten Filterblattes (vgl. US-PS 4 007 113) mit einem erfindungsgemäß mit einem kationischen Polyamido-Polyaminepichlorhydrinharz (Hercules Polycup 1884) modifizierten Blattes verglichen.

A. Filterblätter wurden aus 70 Gew.% Cellulosepulpesystem (CSF 130) und 30 Gew.% eines 50/50 Gemisches aus Diatomenerde und Perlit hergestellt. Sie wurden in identischer Weise gebildet, indem eine kationisch disperse, wässrige Aufschlammung hergestellt wurde, diese vakuumverfilzt wurde und das Produkt im Ofen getrocknet wurde, mit der Ausnahme, daß optimierte Ladungsmodifizierungsmittelgehalte (7% für Parez 607 und 2% für Hercules 1884) und Trocknungsbedingungen angewendet wurden.

Unter Anwendung der oben beschriebenen Testbedingungen wurden normalisierte Strömungspotentialwerte im Verlauf der Zeit bestimmt. Gleichgewichtsausspülkurven, die für die jeweiligen Filtermedien aufgetragen worden waren, sind in Fig. 1 verglichen. Es wird ersichtlich, daß die bekannten (Melaminformaldehyd) Medien eine anomale Ausspülkurve haben, die sehr rasch zu einem Peak ansteigt und sodann langsam mit der Zeit abfällt. Demgemäß zeigen die erfindungsgemäß hergestellten Blätter ein stei-

gend negatives, normalisiertes Strömungspotential, das bei einem hohen Gleichgewichtswert stabilisiert ist, welches eine hohe positive Oberflächenspannung anzeigt.

B. Die gleichen Filtermedien wurden sodann mit verunreinigter Flüssigkeit (0,109 μ m Dow Diagnostics Latexdispersion; 5,5 pH) provoziert. Die Filtrationsleistung und das normalisierte Strömungspotential wurden gegeneinander in den Fig. 2 und 3 aufgetragen. Das bekannte System (kationisches Melaminformaldehydkolloid) (Fig. 2) ist mit dem erfindungsgemäßen, mit Polyamido-Polyaminepichlorhydrin modifizierten Medium (Fig. 3) verglichen. Die negativ geladenen Latexteilchen waren am Anfang im wesentlichen quantitativ durch das elektrokinetische Einfangen und durch Absorption entfernt. Das normalisierte Strömungspotential fällt linear von einem negativen Wert durch Null ab und geht dann asymptotisch auf einen positiven Wert zu. Wenn sich das Strömungspotential an Null annähert und hindurchgeht, dann nimmt die Trübung des Abstoms ab (Durchbruch). Diese Erhöhung dauert an, bis die Trübung des Abstoms asymptotisch an die Einlaßtrübung herangeht, was anzeigt, daß der gesamte Latex durch das Filtermedium hindurchströmt.

Die erfindungsgemäßen Filterblätter (Fig. 3) hielten ihr Filtrationsverhalten signifikant länger bei als die bekannten Filter (Fig. 2).

Beispiel 7

In diesem Beispiel wurde ein weiterer Vergleich zwischen erfindungsgemäßen Filterblättern und bekannten Filterblättern (Melaminformaldehyd) in unbehandeltem Zustand sowie im Zustand einer Autoklavenbehandlung und im Zustand der Heißwasserspülung durchgeführt. Letztere Behandlungen werden zur Sterilisierung der Filtermedien vorgenommen, die bei biologischen Flüssigkeiten verwendet werden sollen.

A. Filterblätter wurden in identischer Weise wie in Beispiel 6 B hergestellt und getestet, mit der Ausnahme, daß zusätzlich zu den unbehandelten Materialien weitere Filterblätter hergestellt wurden, die bei Autoklavenbedingungen (130°C unter einem Druck von 6,8 kg über einen Zeitraum von 1 Std.) oder Heißwasserspülbedingungen (1 Std. lang mit Wasser von 82°C und einer Fließgeschwindigkeit von 225 ccm/min) behandelt wurden. Die Ergebnisse des Vergleichs der Strömungspotentiale sind in Fig. 4 grafisch dargestellt.

Es wird ersichtlich, daß die bekannten (mit Melaminformaldehyd) modifizierten Filtermedien ihre positive Ladung bei den Bedingungen verloren, die für die Sterilisierung angewendet wurden. Demgegenüber hielten die mit kationischem Polyamido-Polyamin-epichlorhydrin modifizierten Filterblätter nicht nur ihre Wirksamkeit bei, sondern sie zeigten auch bei den scharfen angewendeten Bedingungen ein verbessertes Verhalten.

B. Die unbehandelten und im Autoklaven behandelten Filtermedien, hergestellt im Teil A, wurden weiterhin vergleichenden Membranschutztests unterworfen (Einlaßtrübung 50 NTU, 0,2 µm Membran, Fließgeschwindigkeit 225 ml/min). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengestellt.

030039/0222

BAD ORIGINAL

Tabelle VII

Blatt Nr.	Membranschutztest			
	Anfangs ΔP (kg/cm ²)	Zeit (min)	Kissen ΔP (kg/cm ²)	Membran ΔP (kg/cm ²)
55 unbehandelt, P ¹	0,18	55	0,08	0,35
56 unbehandelt, P	0,16	52	0,1	0,35
57 unbehandelt, I ²	0,11	45	0,29	0,35
58 unbehandelt, I	0,14	52	0,35	0,12
59 im Autoklaven behandelt, P	0,15	16	0,035	0,35
60 im Autoklaven behandelt, P	0,15	17	0,035	0,35
61 im Autoklaven behandelt, I	0,13	35	0,35	0,1
62 im Autoklaven behandelt, I	0,13	42	0,35	0,08

¹ Gemäß dem Stand der Technik: 7 Gew.-% Parez 607, kationisches Melaminformaldehyd-kolloid-Ladungsmodifizierungsmittel

² Gemäß der Erfindung: 2 Gew.-% Hercules 1884, kationisches Polyamido-Polyaminepi-chlorhydrinharz-Ladungsmodifizierungsmittel

030039/0222

Aus den obigen Werten wird ersichtlich, daß die jeweiligen ladungsmodifizierten Systeme konkurrierend im unbehandelten Zustand bei diesen Tests ansprachen, wobei ein Versagen durch eine Membranverstopfung im Fall des bekannten Systems und durch Kissenverstopfung im Fall des erfindungsgemäßen Systems erfolgte. Nach der Autoklavenbehandlung war jedoch die Membranschutzzeit beim bekannten System ausgeprägt verschlechtert.

Unter "biologischen Flüssigkeiten" sollen hierin flüssige Systeme verstanden werden, die sich von lebenden Organismen ableiten oder diesen zugeführt werden sollen und die in üblicher Weise unter sterilisierten Bedingungen gehandhabt und behandelt werden, so daß sterilisierte Medien für die Filtration erforderlich sind. Beispiele hierfür sind isotonische Lösungen für die I.M.- oder I.V.-Verabreichung, Lösungen für die Verabreichung per os sowie Lösungen für die topische Anwendung, biologische Abfälle oder andere Körperflüssigkeiten, die filtrierbare Körper als Verunreinigungen enthalten können, z.B. Bakterien, Viren oder Pyrogene, die zweckmäßigerweise zur Untersuchung oder Entfernung durch Immobilisierung oder Fixierung auf dem Filtermedium oder Einfangung darin isoliert oder abgetrennt werden.

Erfindungsgemäße Filtermedien können allein oder in Kombination mit anderen solchen Medien verwendet werden, um Pharmaceutica, wie Antibiotika, Kochsalzlösungen, Dextroselösungen, Impfstoffe, Blutplasma, Seren, steriles Wasser oder Augenspülflüssigkeiten, Getränke, wie Liköre, Gin, Wodka, Bier, Scotch, Whisky, süße und trockene Weine, Champagner oder Brandy, Kosmetika, wie Mundspülflüssigkeiten, Parfümerien, Shampoos, Haartonika, Gesichtscremes oder Rasierlotionen, Nahrungsmittelprodukte, wie Weinessig, Pflanzenöle, Extrakte, Sirups, Fruchtsäfte, Make-up Wasser oder Kochöle, Chemikalien, wie Antiseptika, Insektizide, fotografische Lösungen, galvanische Lösungen, Reinigungsverbindungen, Lösungsmittel und Schmieröle und dgl. zu behandeln, um submikronische Teilchen zu entfernen, bakterielle Verunreinigungen zu entfernen und kolloidale Schleier aufzulösen.

Ende der Beschreibung. 030039/0222

Nummer: 29 10 289
 Int. Cl.2: B 01 D 39/14
 Anmeldetag: 15. März 1979
 Offenlegungstag: 25. September 1980

NACHRICHT

- 39.

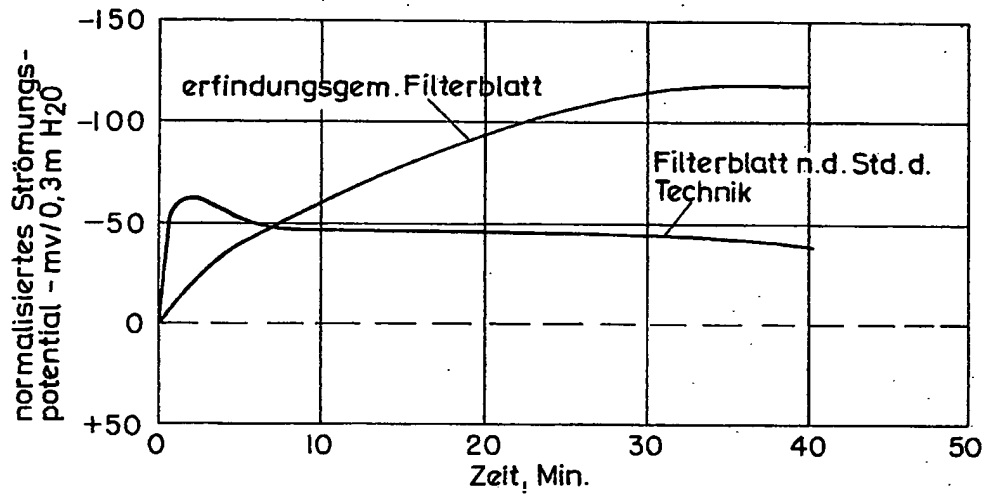


FIG. 1

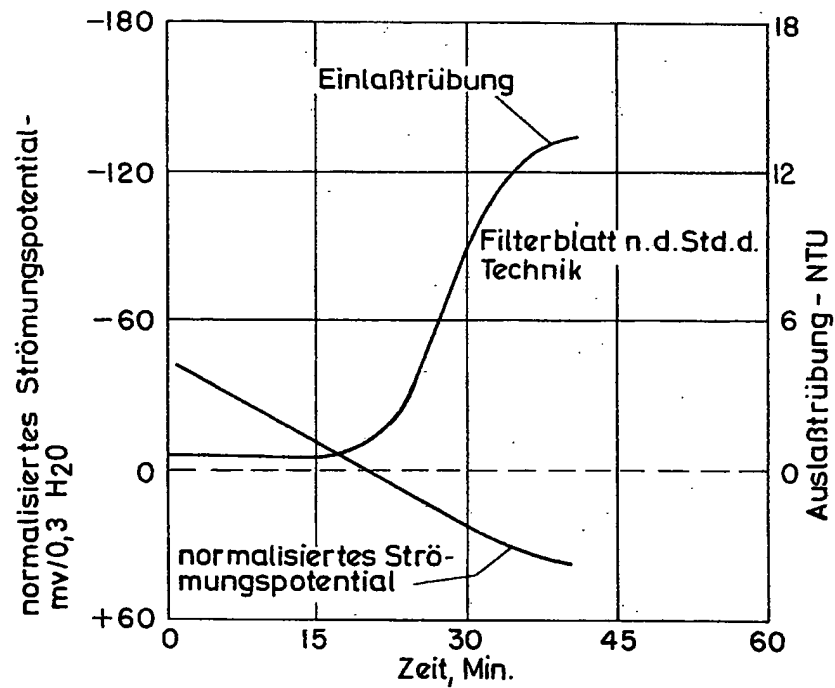


FIG. 2

030039/0222

AMF Inc.

- 38 -

2910289

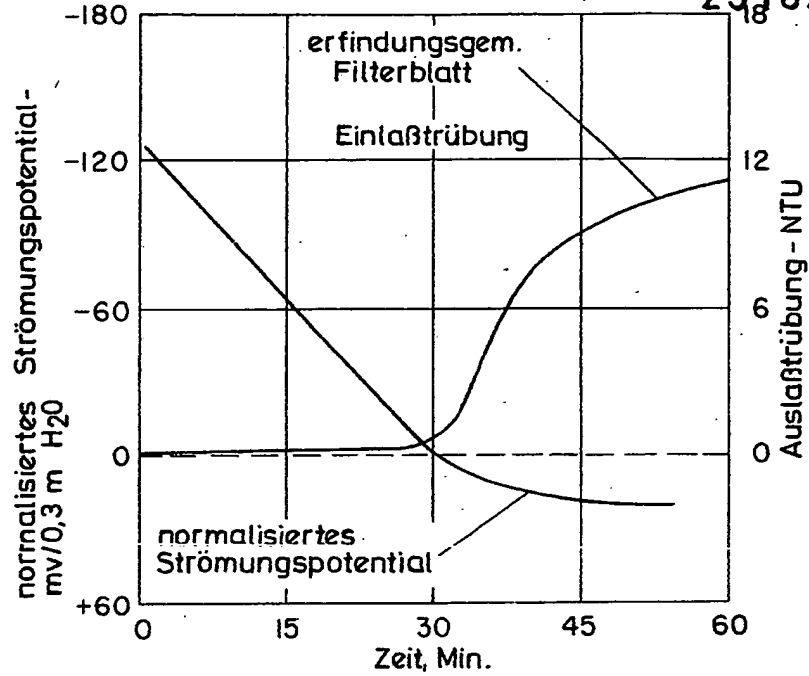


FIG. 3

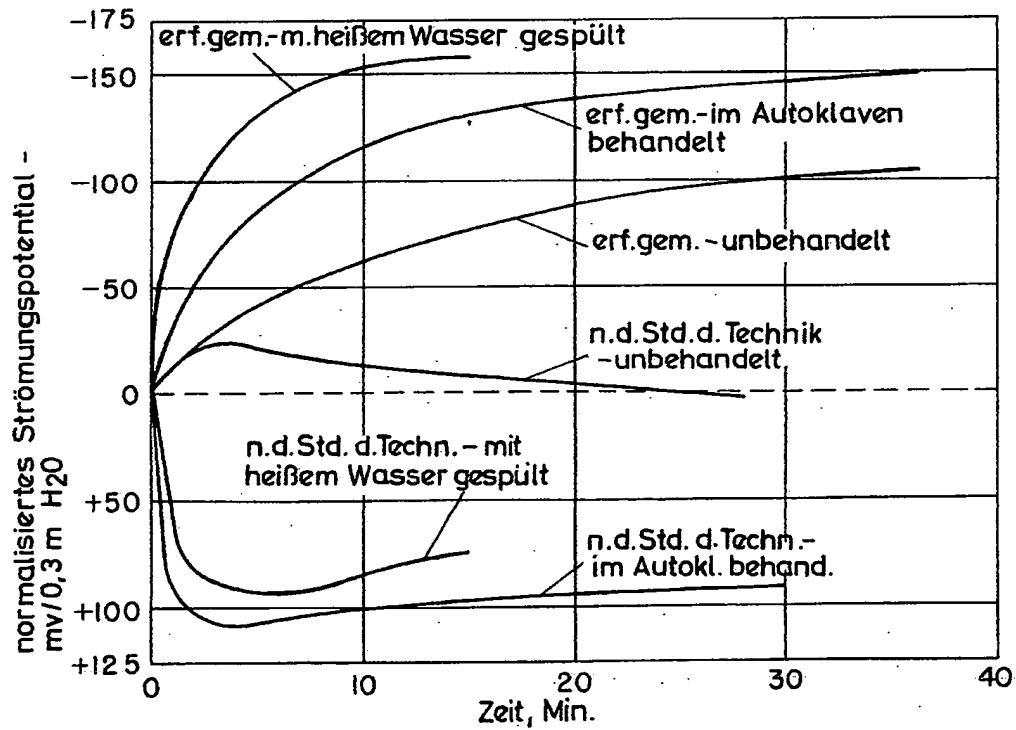


FIG. 4

030039/0222

AMF Inc.